

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-178101
(43)Date of publication of application : 22.07.1988

(51)Int. Cl.
C08B 33/02
C08B 31/04
C08B 37/08

(21)Application number : 62-065989 (71)Applicant : DAUCEL CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 20.03.1987 (72)Inventor : OKAMOTO YOSHIO
HATADA KOICHI

(30)Priority

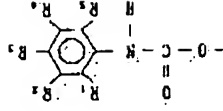
Priority number : 61 62828 Priority date : 20.03.1986 Priority country : JP
62 49144 04.03.1987 JP

(54) ALKYL-SUBSTITUTED PHENYLCARBAMATE DERIVATIVE OF POLYSACCHARIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alkyl-substd. phenylcarbamate derivative of a polysaccharide with its hydroxyl groups substd. by specified groups, which is useful as functional materials, particularly as a packing for optical resolution.

CONSTITUTION: The title product is an alkyl-substd. phenylcarbamate derivative of a polysaccharide (except cellulose) with 80W100% of its hydroxyl groups substd. by groups of formula 1, where R1WR5 are each H or a 1W8C alkyl group, at least one of which is a 1W8C alkyl group. The polysaccharides used may be any of synthetic or natural polysaccharides and those modified from natural substances, as far as it is optically active. They are preferably those which are highly regular in their bonding pattern, more preferably amylase, β -1,4-chitosan, chitin, β -1,4-mannan, inulin and curdlan. These polysaccharides should preferably have a number-average degree of polymerization of at least 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]

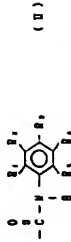
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(式中、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基であり、そのうちの少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基である。)

本発明における多環とは、合成多環、天然多環及び天然物由来多環のいずれかを問わず、芳香性であればいかなるものでも良いが、好ましくは結合様式の規則性の高いものである。例示すれば $\alpha-1,4$ -グルカン(7ミロース、7ミロペクチン)、 $\alpha-1,6$ -グルカン(デキストラン)、 $\beta-1,6$ -グルカン(ブスツラン)、 $\beta-1,3$ -グルカン(例えば、カードラン、シゾフィラン等)、 $\alpha-1,3$ -グルカン、 $\beta-1,2$ -グルカン(Craon Gail多環)、 $\beta-1,4$ -ガラクトサン、 $\beta-1,4$ -マンナン、 $\alpha-1,6$ -マンナン、 $\beta-1,2$ -フラクトサン(イヌリン)、 $\beta-2,6$ -フラクトサン(レバン)、 $\beta-1,4$ -キシラン、 $\beta-1,3$ -キシラン、 $\beta-1,4$ -キトサン、 $\beta-1,4$ -N-アセチルキトサン(キタン)、アルラン、アガロース、アルギン酸等であり、7ミロースを含有する凝縮化とも含まれる。

本発明の多環カルバノート誘導体をなすカルバノール基は下記の一形式(II)で示され、対応する多環の含有量水酸基のうち80%乃至100%が該カルバノール基とラクトン結合を形成しているものである。残り20%乃至0%は一般式(III)の $R_1 \sim R_8$ は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基、好ましくは水素原子もしくはメチル基であり、そのうち少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。



一般式(II)の $R_1 \sim R_8$ は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基、好ましくは水素原子もしくはメチル基であり、そのうち少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。

本発明に係るカルバノート誘導体の合成には通常、アルコールとイソシアナートからウレタンを生ずる反応をそのまま適用である。例えば、適当な溶媒中で三価アミン等のルイス塩基、または該化合物等のルイス酸を触媒として、対応するイソシアナートと多環を反応させることにより得ることが出来る。また、イソシアナートの合成は、例えば、対応するアミン誘導体のアミノ基にホスゲンを用いることにより容易に得ることが出来る。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、化合物やその光学異性体を分離する目的に使用するには、ガスクロマトグラフィ、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィなどのクロマトグラフィ法を用いるのが一般的であるが、この他分離を行うことも出来る。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、化合物やその光学異性体を分離する目的に使用するには、ガスクロマトグラフィ、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィなどのクロマトグラフィ法を用いるのが一般的であるが、この他分離を行うことも出来る。

本発明の多環カルバノート誘導体を分離剤として、化合物やその光学異性体を分離する目的に使用するには、ガスクロマトグラフィ、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィなどのクロマトグラフィ法を用いるのが一般的であるが、この他分離を行うことも出来る。

⑤ 日本国特許庁(JP) ⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A) 昭63-178101

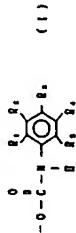
⑧ Int.Cl.⁴ 33/02 ⑨ 出願 昭62(1987)3月20日
C 08 B 31/04 ⑩ 出願 昭62(1987)3月20日
A-6779-4C ⑪ 出願 昭62(1987)3月20日
A-6779-4C ⑫ 出願 昭62(1987)3月20日

⑬ 発明の名称 多環のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体

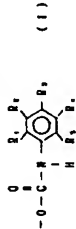
⑭ 特 願 昭62-65989
⑮ 出 願 昭62(1987)3月20日
⑯ 優先権主張 ⑰ 昭61(1986)3月20日⑱ 日本(JP)⑲ 特願 昭61-62828
⑳ 昭62(1987)3月4日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭62-49144
㉓ 発 明 者 岡 本 佳 男 兵庫県尼崎市武庫之荘東1丁目24-11
㉔ 発 明 者 知 田 耕 一 大阪府池田市旭丘3-4-11
㉕ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鼓町1番地
㉖ 代 理 人 井 理 士 古 谷 肇

① 発明の名称 多環のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体

② 特許請求の範囲 水酸基の80%乃至100%が下記一般式(II)で示される基で置換された多環(四し、セルロースを除く)のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体。
(式中、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基であり、そのうちの少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基である。)



③ 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野) 本発明は分離材料として、極めて有用な新置換置換体である多環のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体に関する。



特開昭63-178101 (3)

る方法は化学的方法でも物理的方法でもよい。物理的方法としては、多量カルバマゾール誘導体を可溶性の溶剤に溶解させ、固体と良く混合し、減圧または加温下、気流により溶剤を留去させる方法や、多量カルバマゾール誘導体を可溶性の溶剤に溶解させ、固体と良く混合した後、多量カルバマゾール誘導体に対し不溶性の溶剤に分散させることにより可溶性溶剤を蒸発させてしまう方法もある。この様に待たれた分離剤は、加熱、増粘の増加、減粘などの適当な処理を行うことにより、その分離性を改善することも可能である。

用いる固体としては多孔質有機固体または多孔質無機固体があり、好ましくは多孔質無機固体である。多孔質有機固体として適当なものは、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート等からなる高分子物質が挙げられる。多孔質無機固体として適当なものは、シリカ、アルミナ、マグネシア、ガラス、カーボン、酸化チタン、ケイ酸塩などであり、これらの多孔

に、多量カルバマゾール誘導体との親和性を良くしたり、固体自身の表面の特性を改善するたために処理を施したものをを用いても良い。表面処理の方法としては有機シリラン化合物によるシリラン化処理やプラズマ処理による表面処理方法等がある。

液体クロマトグラフィーあるいは薄層クロマトグラフィーを行う場合の展開溶媒としては多量カルバマゾール誘導体を溶解またはこれと反応するものを缺いて特に制約はない。多量カルバマゾール誘導体を化学的方法で固体に結合したり、架橋により不溶化した場合にはこれと反応するものを缺いて特に制約はない。

一方、薄層クロマトグラフィーを行う場合には、0.1 mm~0.1 mm程度の粒子からなる該分離剤と、必要であれば少量の溶剤より成る厚さ0.1 mm~100 mmの層を支持体上に形成すれば良い。

又、固分離を行う場合には中空あるいはフィルムとして用いる。

(発明の効果)

本発明の多量カルバマゾール誘導体は、難溶性材料として極めて有用な物質であり、特に各種化合物の分離に有効であり、とりわけ従来分離が困難であった光学異性体の分離、即ち光学分離用光増強剤として有用なものである。

(実施例)

以下、本発明を實施例によって詳述するが、本発明はこれら實施例に限定されるものではない。

例、實施例中で要される用語の定義は次の通りである。

$$\text{容量比}(\alpha) = \frac{(\text{対象体の保持時間}) - (\text{デッドタイム})}{(\text{デッドタイム})}$$

$$\text{分離係数}(\alpha) = \frac{\text{より早く吸着される対象体の容量比}}{\text{より遅く吸着される対象体の容量比}}$$

$$\text{分離度}(\beta) = \frac{2 \times (\text{より早く吸着される対象体とより遅く吸着される対象体の保持時間の差})}{\text{両ピークのピーク幅の合計}}$$

に保持させ、ステンレス製の長さ25cm、内径0.46cmのカラムに充填し、表-1に示す各種のラセミ化合物の光学分離を行ったところ表-1に示すような良好な結果が得られた。

尚、増粘にはヘキサゴンと2-プロパノールの9:1混合溶媒を用いた。表中k'は最初に得出すエンタチオマーの保持容量比を、また()内はその親光性を示し、αは分離係数を、βは分離度を示す。

特開昭63-178101 (4)

表 - 1

ラセミ体	k'	α	β
ベンゾイン	3.14 (1)	1.21	2.01
トランス-スチレンベンゾイン	0.42 (1)	3.40	7.88
2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメチルピラニル	2.46 (1)	2.11	6.38
Δ -COMPA COMPA	3.25 (1)	2.01	3.59
Ph ₂ C=CH-OR Ph	2.65 (1)	1.98	5.48
2,2'-ニトロフルオロ-1-ニ (9-フエニル)エタノール	1.30 (1)	1.15	0.75
レダグ-遊離	0.53 (1)	1.58	2.30

注) α: Phはフェニル基を示す。

実施例2

アミロースの代わりに架橋を用いた以外は實施例1と同様にして、原料の3.5-ジメチルフェニルカルバマゾール誘導体を得た。ピリジン可

溶媒の収率は14%で、残りは不溶性の物質であった。

得られたカルバマゾール誘導体について應用例1と同様に各種のラセミ化合物の光学分離を行ったところ、同様に良好な結果が得られた。

実施例3

キトサントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマゾール) の合成

キトサン0.801g、ピリジン50ml、イソシアニ酸-3.5-ジメチルフェニル5.5mlを、窒素気流中で加熱還流後、43.5時間反応させた。すべての反応溶媒をメタノール中に注ぎ入れ、比濁物をガラスフィルターで吸め、メタノールで洗浄し、40℃で5時間減圧乾燥し、生成物(キトサントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマゾール)) 3.418gを得た。

得られた生成物 (CHCl₃: CF₃CO₂H (9:1) 可溶部) の元素分析値を以下に示す。

	C	H	N
算出値 (%)	68.70	6.68	9.44
計算値 (%)	68.77	6.35	9.30

特開昭63-178101(5)

ラセミ体 ¹	δ^1, α^1	α^1, β^1	β^1, γ^1
	0.22 (-)	~1	
	0.30 (-)	~1	
	1.73 (-)	1.07	
	0.58 (-)	1.27	
	0.90 (-)	1.33	1.10
	1.31 (-)	1.17	0.74
	0.53 (-)	1.10	

ラセミ体 ¹	δ^1, α^1	α^1, β^1	β^1, γ^1
	0.65 (-)	1.11	0.75
	4.90 (-)	~1	
	1.49 (-)	1.15	0.81

注) α^1 : Ph : フェニル基を示す。
 β^1 : トリチル基 (Ph)₃C- を示す。
 γ^1 : アセチルアセトン基を示す。
 δ^1 : $\delta^1, \alpha^1, \beta^1$ は表-1 と同じ意味を示す。

特開昭63-178101(6)

ca. 内径0.46cmのカラムに充填した (これをカラム1とする)。
 又、同様に実施例5で得られたデキストラントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) を充填したものをカラム2に充填した (これをカラム2とする)。
 これらのカラムにより、溶離液としてヘキサノ-2-プロパノール (90/10) を用い、流速 0.5ml/min、温度25℃の条件下で、表-3に示す各値のラセミ化合物の光学分離を行ったところ、表-3に示すような良好な結果が得られた。

表-3

ラセミ体 ¹	カラム1 ²	カラム2 ²
Ph ₃ C-CH-OH Ph	1.57 (+)	1.57 (+)
トランステラベンゾキシド	—	1.26 (+)
トランス-2-ヒドロキシ-6,6'-ジメチルビフェニル	1.38 (+)	—
CONHPh	1.44 (+)	1.35 (+)

注) α^1 : Phはフェニル基を示す。
 β^1 : β^1 は分離係数、() 内はその旋光性を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例3で得られた生成物の赤外線吸収スペクトル、第2図はその CEC (C₁₈, C₁₈, OH (9:1) 可溶部の赤外線吸収スペクトルである。

出願人代理人 吉 谷 孝

実施例4

アミローストリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) の合成

アミロース 0.800 g (4.93mmol)、p-トリチルイソシアネート 5.07 g (38.1mmol)、ピリジン 40 ml を 100℃ で 24時間加熱攪拌した後、400 ml のメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノールで洗浄し、60℃で3時間減圧留置乾燥し、アミローストリス (4-ノルフェニルカルバマート) を得た。

収量 2.38 g (85.9%) であった。
 得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

	C	H	N
実測値 (%)	62.79	5.46	7.39
計算値 (%)	64.16	5.56	7.48

実施例5

デキストラントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) の合成

デキストラン 1.00 g (6.17mmol)、H₂N-ジメチルアミン 3.0ml、塩化リチウム 1.5 g を

100℃で30分間加熱攪拌しデキストランを溶解した。さらに、3.5-ジメチルフェニルイソシアネート 8.63 g (58.7mmol)、ピリジン 2.0 ml を加え、100℃で27時間加熱攪拌した後、1.5 l のメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノール、ピリジンで洗浄し、40℃で2時間減圧留置乾燥し、デキストラントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) を得た。

収量 2.49 g (66.6%) であった。
 得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

	C	H	N
実測値 (%)	64.55	6.17	6.78
計算値 (%)	65.66	6.18	6.70

応用例3

シリカゲル (E.メル社製) クロソファー-31 (4000, 10μ) を 3-アミノプロピルトリエタシランで処理したものに、実施例4で得られたアミローストリス (4-ノルフェニルカルバマート) を充填させ、ステレンス型の長さ25

表-1

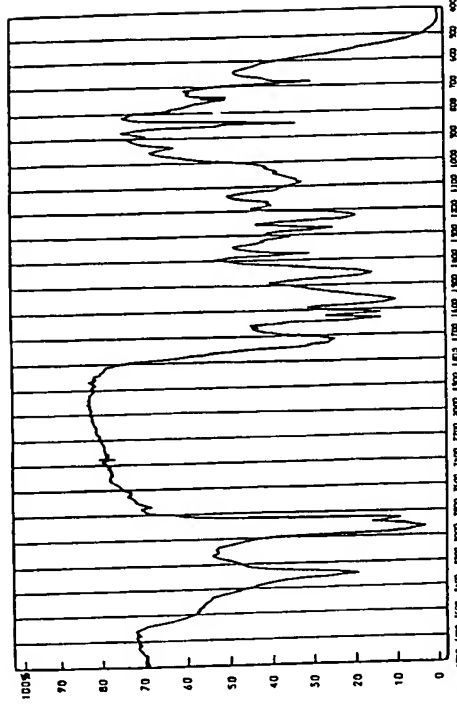
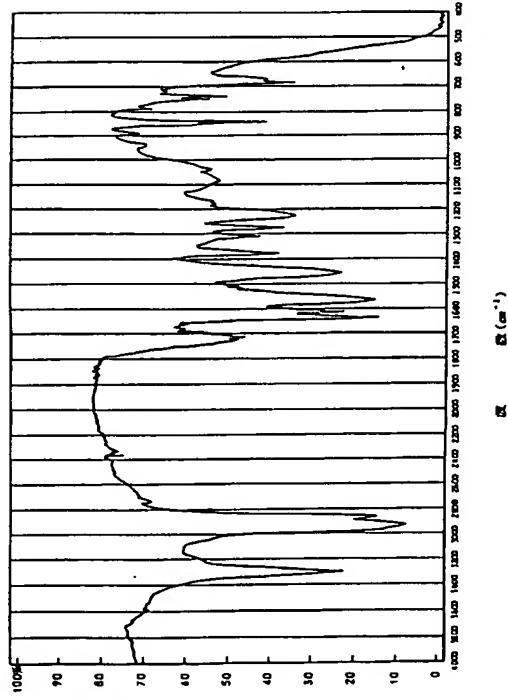


表-2

第 2 図



応用例 4

実施例 6 で得られたキシランビス (3,5-ジメチルフェニルカルバメート) 0.675g を 12ml のクロロホルムに溶解し、3-アミノプロピルトリエトキシシランで処理したシリカゲル (E.メル社製) クロソファー 314000, 10μm) 2.70g に 4 回に分けて保持した。ヘキサン/2-アプロパノール (90/10) で粒を分別した後、ヘキサン/運動パラフィン (2/1) に分能させ、スラリー状により長さ 25cm、内径 0.46cm のカラムに充填し、光学分析用カラムとした。

このカラムにより、分離度としてヘキサン/2-アプロパノール (90/10) を用い、流速 0.5 ml/min、温度 25°C の条件下で、表-4 に示す各種のラセミ化合物の光学分離を行ったところ、表-4 に示すような結果が得られた。

手続 特開 正 20 (自発)

昭和 62 年 6 月 5 日

特許庁長官 黒田明雄 殿

「実施例 6.

キシランビス (3,5-ジメチルフェニルカルバメート) の合成

キシランをアブデルデン酸機にて一酸化炭素したもの 1.00g (6.40mmol) にピリジン 50ml、3,5-ジメチルフェニルイソシアネート 3.3 ml (22mmol) を加え、室温で約 100°C で 96 時間加熱反応した。反応液中にイソシアネートが存在していることを確認した後、反応液を 500 ml のメタノール中に投入し、生じた褐色沈殿をガラスフィルターで濾過、メタノールで洗浄し、デシケータ中で減圧乾燥後、50°C で 6 時間減圧乾燥した。

収量 2.68g (99.2%) であった。

得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

実測値 (%) : C 63.95 H 6.03 N 6.60
計算値 (%) : C 64.57 H 6.14 N 6.57

1. 事件の表示

特開昭 62-65989 号

2. 発明の名称

多量のアルキル置換フェニルカルバメート

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(2501) ギャル化学工業株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町 1 の 3 中井ビル (6389) 井西士 古 谷 啓

5. 補正の対象



明細書の発明の明確な説明の欄

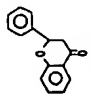
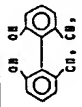
6. 補正の内容

(1) 明細書 20 頁 3 行及び 4 行間に次の記載を

加入

ラセミ体	0.47	1.40	1.79(+)	—	2.64(-)	1.44	1.42	2.36(-)	1.41	1.23	1.46(+)	1.16	1.72(+)	1.38	CONHPh
ラセミ体	1.15	1.05	1.65	1.44	1.42	1.41	1.23	1.16	2.57	1.38	CONHPh	—	1	CONHPh	

表-4の続き

ラセミ体 ^{※1}	α ^{※2}	α ^{※2}	β ^{※2}
	1.33	1	—
	2.97	1.02	—
Co(acac) ₃	1.60	2.57	2.20(1)

注) ※1 Ph, Tr, acacは表-2と同じ意味を示す。

※2 α^{※2}, α, βは表-1と同じ意味を示す。